

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12744

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D		C 0 8 J 5/18	C F D
B 2 9 C 55/28		7639-4F	B 2 9 C 55/28	
C 0 8 L 67/00	L P C		C 0 8 L 67/00	L P C
// (C 0 8 L 67/00 63: 00)				

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-72736	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月27日	(72) 発明者	古田 元信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-102497	(72) 発明者	山口 登造 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平7(1995)4月26日	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高強度で、異方性が少なく、優れたガスバリア性を有し、しかも安価で成膜も容易な液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 液晶ポリエステルおよび (B) 熱可塑性樹脂を含有し、液晶ポリエステルが連続相で熱可塑性樹脂が分散相であり、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100Kg f/cm² のもとで内径1mm長さ10mmのノズルから押し出すときに溶融粘度が48000ポイズを示す温度(単位:℃)として定義される流動開始温度において、せん断速度100sec⁻¹もしくは1000sec⁻¹の少なくとも一方のせん断速度で測定した溶融粘度(粘度1)と、該流動開始温度より20℃高い温度において、流動開始温度での測定と同じ

$$FT1 > FT2 - 10$$

せん断速度で測定した溶融粘度(粘度2)との比(粘度2/粘度1)の値が0.1~0.7であり、該流動開始温度(FT1)と液晶ポリエステル(A)の流動開始温度(FT2)とが、下記の式(1)を満足する液晶ポリエステル樹脂組成物を、インフレーション成形して得られる液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム、及び、該液晶ポリエステル樹脂組成物と、(C) 液晶ポリエステル及び液晶ポリエステル樹脂組成物を除く熱可塑性樹脂とを、積層インフレーション成形して得られる液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム、並びに、ブロー比が1.5~15、MD延伸倍率が1.5~40でインフレーション成形する上記の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの製造方法。

(1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 液晶ポリエステルおよび(B) 熱可塑性樹脂を含有し、液晶ポリエステルの連続相で熱可塑性樹脂が分散相であり、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100Kg f/cm²のもとで内径1mm長さ10mmのノズルから押し出すときに熔融粘度が48000ポイズを示す温度(単位:℃)として定義される流動開始温度において、せん断速度100sec⁻¹もしくは1000sec⁻¹の少なくとも一方のせん断速度*

$$FT1 > FT2 - 10$$

【請求項2】(A) 液晶ポリエステルおよび(B) 熱可塑性樹脂を含有し、液晶ポリエステルの連続相で熱可塑性樹脂が分散相であり、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100Kg f/cm²のもとで内径1mm長さ10mmのノズルから押し出すときに熔融粘度が48000ポイズを示す温度(単位:℃)として定義される流動開始温度において、せん断速度100sec⁻¹もしくは1000sec⁻¹の少なくとも一方のせん断速度で測定した熔融粘度(粘度1)と、該流動開始温度より※

$$FT1 > FT2 - 10$$

【請求項3】液晶ポリエステル及び液晶ポリエステル樹脂組成物を除く熱可塑性樹脂(C)が、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有するものであることを特徴とする請求項2記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項4】ブロー比が1.5~15、MD延伸倍率が1.5~40でインフレーション成形されてなることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項5】液晶ポリエステル樹脂組成物において、液晶ポリエステル(A)の含有量が56~99重量%、熱可塑性樹脂(B)の含有量が4~1重量%であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項6】熱可塑性樹脂(B)がエポキシ基を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項7】熱可塑性樹脂(B)が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルーエーテル単位を0.1~30重量%含有することを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項8】熱可塑性樹脂(B)が、(a)エチレン単位が50~99.9重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルーエーテル単位が0.1~30重量%、(c)エチレン系

*で測定した熔融粘度(粘度1)と、該流動開始温度より20℃高い温度において、流動開始温度での測定と同じせん断速度で測定した熔融粘度(粘度2)との比(粘度2/粘度1)の値が0.1~0.7であり、該流動開始温度(FT1)と液晶ポリエステル(A)の流動開始温度(FT2)とが、下記の式(1)を満足する液晶ポリエステル樹脂組成物を、インフレーション成形して得られることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

$$(1)$$

※20℃高い温度において、流動開始温度での測定と同じせん断速度で測定した熔融粘度(粘度2)との比(粘度2/粘度1)の値が0.1~0.7であり、該流動開始温度(FT1)と液晶ポリエステル(A)の流動開始温度(FT2)とが、下記の式(1)を満足する液晶ポリエステル樹脂組成物と、(C)液晶ポリエステル及び液晶ポリエステル樹脂組成物を除く熱可塑性樹脂とを、積層インフレーション成形して得られることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

$$(1)$$

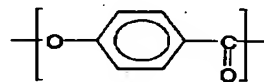
不飽和エステル化合物単位が0~50重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項9】エポキシ基含有エチレン共重合体が、メルトリンデックス[JIS K6760, 190℃, 2.16kg 荷重]が0.5~100g/10minの範囲であることを特徴とする請求項8記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項10】エポキシ基含有エチレン共重合体が、曲げ剛性率が10~1300kg/cm²の範囲であることを特徴とする請求項8記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項11】液晶ポリエステル(A)が、下記の繰返し構造単位を少なくとも全体の30モル%含むものであることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化1】



【請求項12】液晶ポリエステル(A)が、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

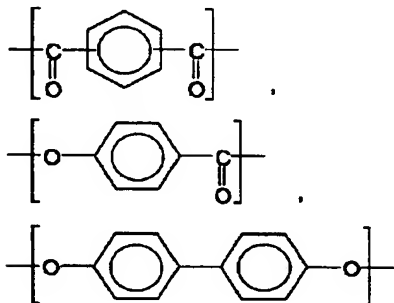
【請求項13】液晶ポリエステル(A)が、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組合せを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1~10のいずれか

3

に記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

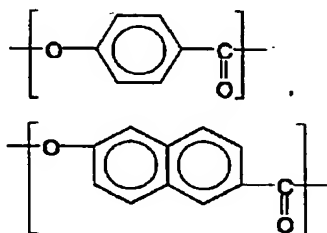
【請求項 14】液晶ポリエステル (A) が、下記の繰り返し単位からなるものであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【化 2】



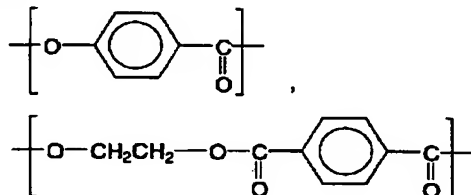
【請求項 15】液晶ポリエステル (A) が、下記の繰り返し単位からなるものであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【化 3】



【請求項 16】液晶ポリエステル (A) が、下記の繰り返し単位からなるものであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化 4】

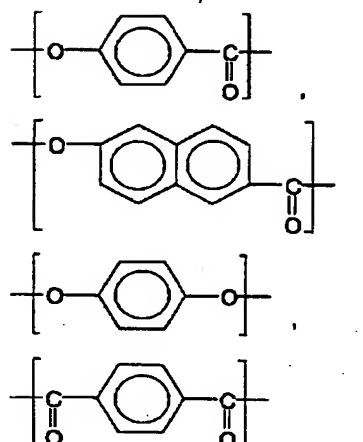


【請求項 17】液晶ポリエステル (A) が、下記の繰り返し単位からなるものであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【化 5】

(3)

4



10

【請求項 18】ブロー比が 1.5～15、MD 延伸倍率が 1.5～40 でインフレーション成形することを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、引張強度、ガスバリア性に優れ、しかも高強度の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶ポリエステルは、一般的に熔融型液晶 (サーモトロピック液晶) ポリマーと呼ばれ、強い分子間相互作用によって熔融状態で分子が配向することの特徴とするポリエステルである。その強い分子間相互作用、分子配向のために、液晶ポリエステルについてよく知られる高強度、高弾性率、高耐熱性といった性能に加えて、ガスバリア性等の機能を持ったフィルム材料としての工業化が期待されてきた。

30

【0003】しかし、液晶ポリエステルはポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような芳香族ポリエステルと異なって分子が剛直なために熔融状態でも絡み合いを起こさず、分子鎖が流れ方向に著しく配向するので、わずかなせん断によっても熔融粘度が急に低下する挙動を示したり、温度上昇によって急激に熔融粘度が低下し、熔融時のメルトテンションが極端に低いといった挙動を示す。そのため、熔融状態で形状を保つのが非常に難しく、さらに、分子が配向していることで縦横の性能バランスが取りにくくて極端な場合には分子配向方向に裂けてしまうことから、フィルム成形、ブロー成形などの分野での実用性に乏しいという大きな問題があった。そのため、液晶ポリエステルの機能を生かした液晶ポリエステルからなるフィルムは充分実用化されるには至っていなかった。

【0004】このような液晶ポリエステルに関して、特開昭 52-109578 号公報や特開昭 58-3171

8 号公報には、一軸に配向した液晶ポリエステルフィル

ムを、強度の異方性を打ち消す方向に張り合わせた積層体が開示されているが、生産性が悪く、さらにフィルム剥離の問題がある。

【0005】米国特許4975312号明細書、WO9015706号公報などにはリングダイを回転させる方法で液晶ポリエステルを異方性を打ち消す工夫が、また特開昭62-25513号公報、特開昭63-95930号公、特開昭63-24251号公報には、Tダイ法における特殊な工夫が提案されている。しかしこれらはいずれも非常に特殊な成形法によって分子配向による異方性を緩和する方法を示したものであり、コスト高で薄膜化に限界があり、実用性に乏しいという欠点がある。

【0006】また、特開昭62-187033号公報、特開昭64-69323号公報、特開平2-178016号公報、特開平2-253919号公報、特開平2-253920号公報、特開平2-253949号公報、特開平2-253950号公報には液晶ポリエステルと熱可塑性樹脂との多層（積層）シート、多層（積層）フィルムが提案されているが、層間に接着層が介在することにより剥がれが生じたり、液晶ポリエステルの本来持つガスバリア性、耐熱性などの性能の低下や薄いフィルムの製造が困難であるという問題がある。

【0007】一方、液晶高分子の異方性が緩和され、しかも高強度の液晶ポリエステルフィルムを得るためにインフレーション成膜が試みられている。インフレーション成膜とは、押出機内で熔融混練された樹脂を、環状のスリットをもつダイを用いて筒状溶融体を押し出し、その中へ一定量の空気を送入し、膨張させ、フィルムの円周を冷却させながら筒状のフィルムを作る方法をいう。

【0008】その例として例えば、特開昭63-173620号公報、特開平3-288623号公報、特開平4-4126号公報、特開平4-50233号公報または特開平4-49026号公報などには、液晶ポリエステルをインフレーション成膜する方法が記載されているが、いずれも特殊な成膜装置を使用したインフレーション*

$$FT1 > FT2 - 10$$

次に、本発明を詳細に説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(A)の液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。具体的には、

【0012】(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、(2)異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組み合わせからなるもの、(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、

(4)ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの

*ン成膜であったり、構造が限定された液晶ポリエステルを対象とするものであったり、または極めて限定された条件下でのインフレーション成膜であり、汎用性のある成膜方法ではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高強度で、異方性が少なく、優れたガスバリア性を有し、しかも安価で成膜も容易な液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムとその製造方法を提供することにある。

【0010】

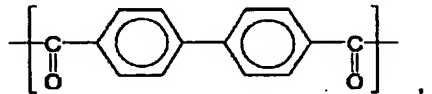
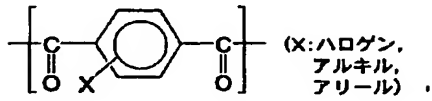
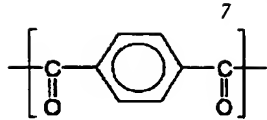
【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような問題を解決すべく鋭意検討を続け、本発明に到達した。即ち本発明は、(A)液晶ポリエステルおよび(B)熱可塑性樹脂を含有し、液晶ポリエステルが連続相で熱可塑性樹脂が分散相であり、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100Kgf/cm²のもとで内径1mm長さ10mmのノズルから押し出すときに熔融粘度が48000ポイズを示す温度(単位:℃)として定義される流動開始温度において、せん断速度100sec⁻¹もしくは1000sec⁻¹の少なくとも一方のせん断速度で測定した熔融粘度(粘度1)と、該流動開始温度より20℃高い温度において、流動開始温度での測定と同じせん断速度で測定した熔融粘度(粘度2)との比(粘度2/粘度1)の値が0.1~0.7であり、該流動開始温度(FT1)と液晶ポリエステル(A)の流動開始温度(FT2)とが、下記の式(1)を満足する液晶ポリエステル樹脂組成物を、インフレーション成形して得られる液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム、及び、該液晶ポリエステル樹脂組成物と、(C)液晶ポリエステル及び液晶ポリエステル樹脂組成物を除く熱可塑性樹脂とを、積層インフレーション成形して得られる液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム、並びに、フロー比が1.5~15、MD延伸倍率が1.5~40でインフレーション成形する上記の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの製造方法に係るものである。

$$(1)$$

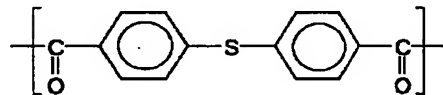
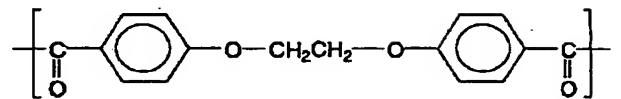
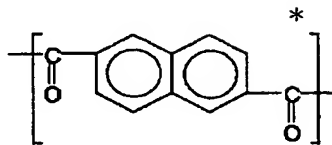
【0013】などが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。該液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0014】芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位:

【化6】

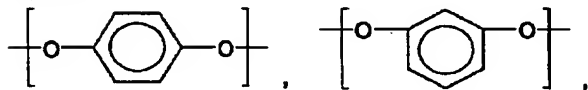


10

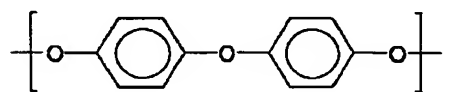
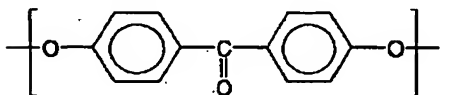
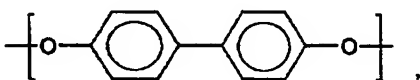
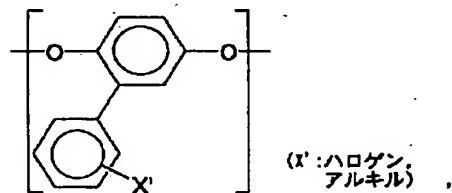
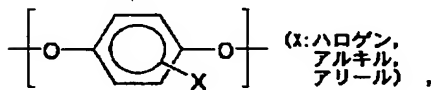


【0016】芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：

【化8】

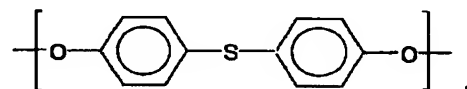
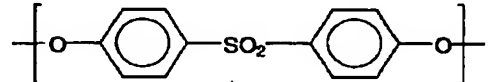
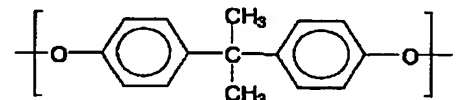
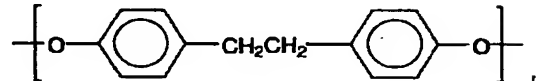
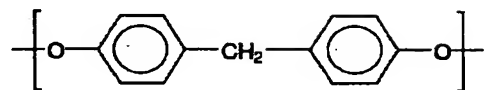


30

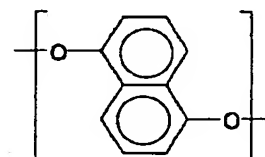
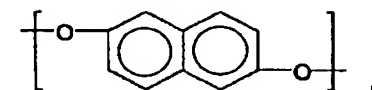


【0017】

【化9】



40

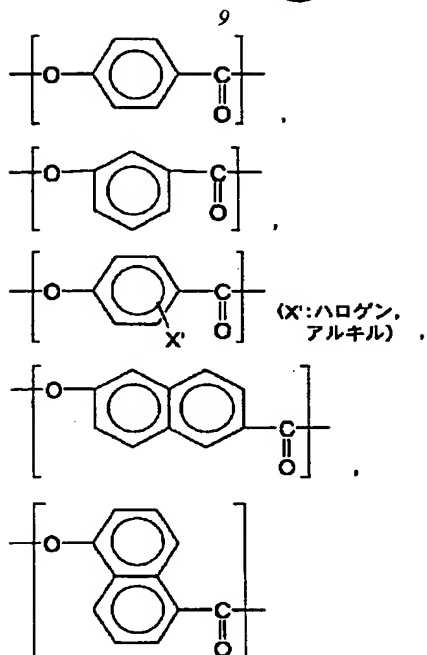


【0018】芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

50 【化10】

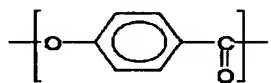
(6)

特開平9-12744



【0019】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは 20

【化11】

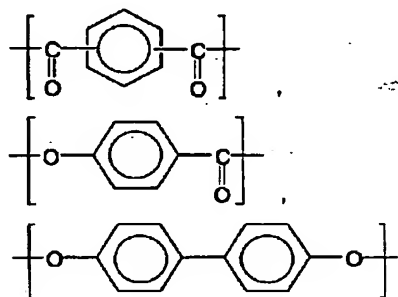


なる繰り返し構造単位を、好ましくは30モル%以上、含むものであり、具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下記(Ⅰ)～(Ⅵ)のものである。

【0020】

【化12】

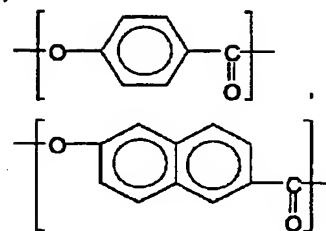
(Ⅰ)



【0021】

【化13】

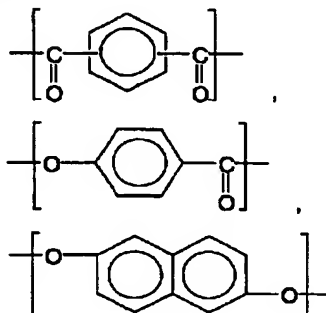
(Ⅱ)



【0022】

【化14】

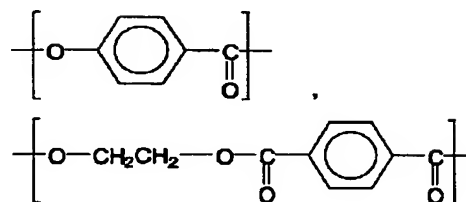
(Ⅲ)



【0023】

【化15】

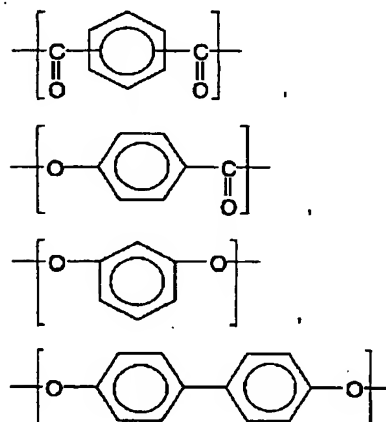
(Ⅳ)



【0024】

【化16】

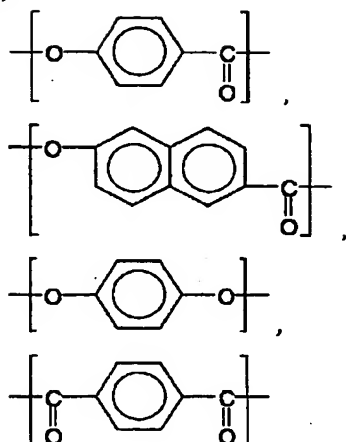
(Ⅴ)



【0025】

【化17】

(VI)



【0026】該液晶ポリエステル(Ⅰ)～(Ⅵ)の製法については、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56-18016号公報、特公平2-51523号公報などに記載されている。これらの中で好ましくは(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅳ)の組合せであり、さらに好ましくは(Ⅰ)、(Ⅱ)の組み合せである。

【0027】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物において、高い耐熱性が要求される分野には成分

(A)の液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位

(a')が30～80モル%、繰り返し単位(b')が0～10モル%、繰り返し単位(c')が10～25モル%、繰り返し単位(d')が10～35モル%からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。

$$FT1 > FT2 - 10$$

成分(B)としての熱可塑性樹脂は、このような要件を満足し得る熱可塑性樹脂であれば、その種類は特に限定されない。

【0030】かかる熱可塑性樹脂の具体例としては、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂を挙げることができる。そして、エポキシ基を有する官能基としては、グリシジル基が好ましく例示できる。

【0031】グリシジル基を有する単量体としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステル、不飽和グリシジルエーテルなどが好ましく用いられる。好ましくは熱可塑性樹脂(B)は、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1～30重量%含有する共重合体である。

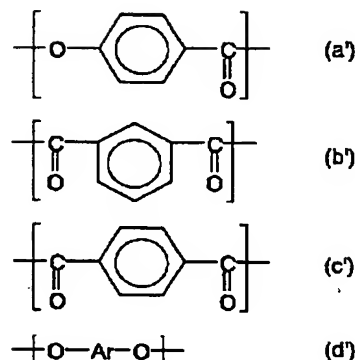
【0032】かかるエポキシ基を有する熱可塑性樹脂(B)の好ましい具体例としては、(a)エチレン単位が50～99.9重量%、好ましくは60～98重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30重量%、好ましくは1～30重量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0～50重量%、好ま

(7)

12

*【0028】

【化18】



(式中、Arは2価の芳香族基である。)

【0029】本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(B)は熱可塑性樹脂である。該液晶ポリエステル樹脂組成物では、液晶ポリエステルが連続相を熱可塑性樹脂が分散相を形成している。また、本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物は、異方性溶融相を形成し始める温度(流動開始温度)において、せん断速度 100 sec^{-1} 、もしくは 1000 sec^{-1} の少なくとも一方のせん断速度で測定した溶融粘度(粘度1)と、流動開始温度より 20°C 高い温度において流動開始温度での測定と同じせん断速度で測定した溶融粘度(粘度2)との比(粘度2/粘度1)の値が0.1～0.7であり、該流動開始温度(FT1)と成分(A)の液晶ポリエステルの流動開始温度(FT2)とが下記の式(1)を満足する液晶ポリエステル樹脂組成物である。

$$(1)$$

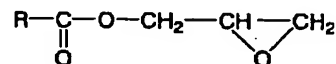
しくは1～40重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体が挙げられる。

【0033】該エポキシ基含有エチレン共重合体の構成成分(a)、(b)および(c)が上記の範囲内であると得られる液晶ポリエステル樹脂組成物の耐熱性や成形加工性などが優れており、好ましい。

【0034】不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および不飽和グリシジルエーテル単位を与える化合物は、それぞれ下記一般式化19、化20で表される。

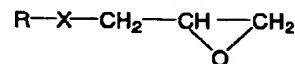
【0035】

【化19】



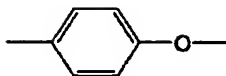
(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基である。)

【化20】



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基であり、Xは $-\text{CH}_2-\text{O}-$ または

【化21】



である。)

【0036】具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えばグリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどを挙げることができる。不飽和グリシジリエーテルとしては、ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、メタクリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテルなどを挙げることができる。

【0037】また、上記のエポキシ基含有エチレン共重合体には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルまたは不飽和グリシジリエーテルとエチレンおよび(c)エチレン系不飽和エステル化合物の3元以上の多元共重合体を使用することもできる。

【0038】このエチレン系不飽和エステル化合物(c)としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0039】上記のエポキシ基含有エチレン共重合体には、上記モノマーに加え、さらにこれらと共重合可能な他の単量体を含有するものであってもよい。該単量体としては、たとえばイソブチレン、スチレン及びその誘導体、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンなどのハロゲン化オレフィンなどを挙げることができる。

【0040】上記のエポキシ基含有エチレン共重合体の具体例としては、たとえばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸メチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸エチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。

【0041】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス(以下、MFRということがある。JIS K6760、190℃、2.16kg荷重)は、好ましくは0.5~100g/10分、更に好ましくは2~50g/10分である。メルトインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトインデックスが100g/10分を越えると組成物にした時の機械的

物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では成分(A)の液晶ポリエステルとの相溶性が劣り好ましくない。

【0042】該エポキシ基含有エチレン共重合体は、曲げ剛性率が好ましくは10~1300kg/cm²、さらに好ましくは20~1100kg/cm²のものが用いられる。曲げ剛性率がこの範囲外であると、組成物の成膜加工性が不十分であったり、フィルムの機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

【0043】該エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高圧ラジカル重合法により製造される。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法によっても作られる。

【0044】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物における成分(A)と成分(B)の比率は、成分(A)は56~99重量%が好ましく、さらに好ましくは65~98重量%、特に好ましくは70~98重量%であり、成分(B)は4~1重量%が好ましく、さらに好ましくは3~2重量%、特に好ましくは3~2重量%である。成分(A)が56重量%未満であると、該組成物により得られるフィルムの耐熱性、ガスバリア性および引張強度が低下する場合があるので好ましくない。また成分(A)が99重量%を超えると該組成物により得られるフィルムの引張強度の異方性の改良効果が充分でない場合があり好ましくない。

【0045】さらに、本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物における成分(A)と(B)は用途によってその組み合わせを上記範囲内で自由に変えられるが、環境問題の観点から炭素、酸素、水素のみから成る組み合わせが好ましく用いられる。

【0046】本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物においては、液晶ポリエステルが連続相、熱可塑性樹脂が分散相である。熱可塑性樹脂が連続相であるとガスバリア性が低下し好ましくない。本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物は、異方性熔融相を形成し始める温度(流動開始温度)において、せん断速度100sec⁻¹もしくは1000sec⁻¹の少なくとも一方のせん断速度で測定した熔融粘度(粘度1)と、流動開始温度より20℃高い温度において流動開始温度での測定と同じせん断速度で測定した熔融粘度(粘度2)との比(粘度2/粘度1)の値が0.1~0.7である液晶ポリエステル樹脂組成物である。

【0047】好ましくはその比の値が0.1~0.5である液晶ポリエステル樹脂組成物が用いられる。その比の値が0.1未満であると成膜加工が困難であったり、得られたフィルムの引張強度の異方性の改良効果が充分

でない場合があり、また、0.7を越えると成膜加工が困難な場合があり好ましくない。流動開始温度は、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を荷重100Kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すときに、熔融粘度が48000ポイズを示す温度として定義される。

【0048】本発明で用いられる液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度(FT1)は、該組成物の成分

(A)の液晶ポリエステルの流動開始温度(FT2) - 10℃より高い。FT1がFT2より高いことがより好ましい。FT1がFT2 - 10℃より高いと、該液晶ポリエステル樹脂組成物の機械的性質が優れており、好ましい。

【0049】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法に特に制限はなく、周知の方法を用いることができる。たとえば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると熔融状態で各成分を混練する方法が好ましい。熔融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。熔融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は200～360℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは230～340℃である。また、予め混練の過程を経ず、インフレーション成形時に各成分を混合、熔融混練し直接フィルムを得ることもできる。

【0050】混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0051】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0052】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物に、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができる。

【0053】上記の方法により得られた液晶ポリエステル樹脂組成物は、インフレーション成形(成膜)法によりフィルムを得ることができる。即ち、該液晶ポリエステル樹脂組成物は環状スリットのダイを備えた熔融混練

押出機に供給され、シリンダー設定温度200～360℃、好ましくは230～350℃で熔融混練を行って押出機の環状スリットから筒状フィルムは上方または下方へ熔融樹脂が押し出される。環状スリット間隔は通常0.1～5mm、好ましくは0.2～2mm、環状スリットの直径は通常20～1000mm、好ましくは25～600mmである。

【0054】熔融押出された筒状の熔融樹脂フィルムに、長手方向(MD)にドラフトをかけると共に、この筒状フィルムの内側から空気または不活性ガス、例えば窒素ガス等を吹き込むことにより長手方向と直角な横手方向(TD)にフィルムを膨張延伸させる。

【0055】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物のインフレーション成膜において、好ましいブロー比は1.5～15であり、さらに好ましくはブロー比は2.5～15である。また好ましいMD延伸倍率は1.5～4.0であり、さらに好ましくは2.5～3.0である。ここで、MDの延伸倍率は、(環状スリットの面積)/(フィルムの断面積)で求め、TDの延伸倍率、即ちブロー比は(円筒型フィルムの直径)/(ダイスの直径)から求められる。インフレーション成膜時の設定条件が上記の範囲外であると厚さが均一でしわのない高強度の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムを得るのが困難となり好ましくない。

【0056】膨張させたフィルムは、その円周を空冷、あるいは水冷させたのち、ニップロールを通過させて引き取る。

【0057】インフレーション成膜に際しては液晶ポリエステル樹脂組成物の組成に応じて、筒状の溶融体フィルムが均一な厚みで表面平滑な状態に膨張するような条件を選択することができる。

【0058】本発明により得られる液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの膜厚は特に制限されないが、好ましくは1～500μm、さらに好ましくは1～200μmである。

【0059】本発明においては、液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムと、(C)液晶ポリエステル及び液晶ポリエステル樹脂組成物を除く熱可塑性樹脂フィルムとを、積層したインフレーションフィルムも得ることができる。ここでいう熱可塑性樹脂は液晶ポリエステルあるいは液晶ポリエステル樹脂組成物以外であれば、特に限定するものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-α-オレフィン共重合体の如きポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートの如きポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂などが好ましく用いられる。これらの中でも、ポリエチレン、ポ

リプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリエチレンテレフタレートがさらに好ましい。熱可塑性樹脂としては1種、または2種以上のものを混合してフィルム化することができる。本発明における熱可塑性樹脂は、分子鎖に官能基を導入し、変性した熱可塑性樹脂も含まれる。

【0060】積層インフレーションフィルムの製造方法は特に限定するものではないが、各構成成分の熔融樹脂を、ダイ内部で重ね合わせた後、ダイから押し出す方法、各熔融体樹脂をダイから押し出したのち重ね合わせる方法、あるいは各熔融体樹脂をダイの手前で重ね合わせたのちダイから押し出す方法などを挙げることができる。目的に応じて製造方法を選択することができる。

【0061】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムが、優れたガスバリア性、引張強度、引張強度の異方性の緩和などを示す理由は必ずしも明らかではないが、液晶ポリエステルとエポキシ基含有エチレン共重合体との間で化学反応が生じ、そのため液晶ポリエステルとエポキシ基含有エチレン共重合体との相溶性が向上したためと考えられている。

【0062】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されることはない。

【0063】(1) 物性の測定方法

得られた液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムに関し、以下の要領で物性測定を行った。

【0064】・流動開始温度：島津社製高化式フローテスターCFT-500型で測定した。すなわち、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を、荷重100Kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すときに、熔融粘度が4800ポイズを示す温度を測定した。

【0065】・熔融粘度：熔融粘度は東洋精機社製キャピログラフ1Bで、ダイ径0.5mmで、せん断速度100/秒、1000/秒で測定を行った。

【0066】・MDの延伸倍率：(環状スリットの面積)/(フィルムの断面積)で求めた。

・TDの延伸倍率(ブロー比)：(円筒型フィルムの直径)/(ダイスの直径)から求めた。

【0067】・引張り物性：ASTM D882に従い、2号形試験片を用いてMD方向、TD方向の引張り物性を測定した。試験速度は毎分20mmで行った。

【0068】・酸素ガス透過率：JIS K7126 A法(差圧法)に従って、温度20℃で酸素ガスを用いて測定した。単位はcc/m²・24hr・1atmである。

・水蒸気透過率：JIS Z0208(カップ法)に従って、温度40℃、相対湿度90%の条件で測定した。単位はg/m²・24hr・1atmである。なお、酸

素ガス透過率、水蒸気透過率は、該組成物の膜厚みを25μmに換算して求めた。

【0069】・モルフォロジーの観察：射出成形で得たダンベル試験片の断面を研磨した後、クロロホルムでエッチングし、SEMで観察した。観察の結果は以下のように分類した。

A：熱可塑性樹脂が液晶ポリエステル中に明確な分散相を形成している。

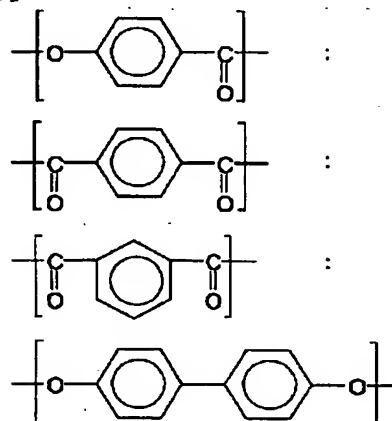
B：熱可塑性樹脂が連続的になっていて明確な分散相を形成していない。

【0070】(2) 液晶ポリエステル(A)

(i) p-アセトキシ安息香酸10.8kg(60モル)、テレフタル酸2.49kg(15モル)、イソフタル酸0.83kg(5モル)および4,4'-ジアセトキシジフェニル5.45kg(20.2モル)を櫛型攪拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸を除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン(株)製のハンマーミルで粉砕し、2.5mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に280℃で3時間処理することによって、流動開始温度が320℃の粒子状の下記の繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。以下該液晶ポリエステルをA-1と略記する。このポリマーは加圧下で340℃以上で光学異方性を示した。液晶ポリエステルA-1の繰り返し構造単位は、次の通りである。

【0071】

【化22】



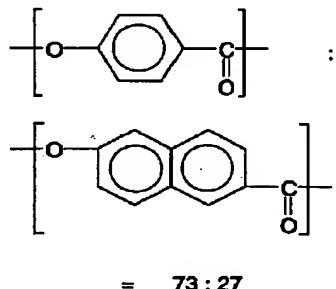
= 60:15:5:20

【0072】(ii) p-ヒドロキシ安息香酸16.6kg(12.1モル)と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸8.4kg(4.5モル)および無水酢酸18.6kg(18.2モル)を櫛型攪拌翼付きの重合槽に仕込み、

窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し、320℃で1時間、そしてさらに2.0 torrの減圧下に320℃で1時間重合させた。この間に、副生する酢酸を系外へ留出し続けた。その後、系を除々に冷却し、180℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを前記の(i)と同様に粉碎したあと、ロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に240℃で5時間処理することによって、流動開始温度が263℃の粒子状の下記の繰り返し単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。以下該液晶ポリエステルをA-2と略記する。このポリマーは加圧下で280℃以上で光学異方性を示した。液晶ポリエステルA-2の繰り返し構造単位の比率は次の通りである。

【0073】

【化23】



【0074】(3) 熱可塑性樹脂(B)

高圧ラジカル重合で得られたエポキシ基含有エチレン共重合体の略称、共重合体組成(重量比)、メルトフローインデックス(MFR)、曲げ剛性率は以下の通りである。ここで、MFRはJIS K6760に基づく190℃、2.16kg荷重における値(単位:g/10min)、曲げ剛性率はASTM D747に基づく値をいう。

【0075】B-1(略称):住友化学工業(株)製、ボンドファースト7B

E/GMA/VA=83/12/5(重量比)、MFR=7、曲げ剛性率=400kg/cm²。

【0076】B-2(略称):住友化学工業(株)製、ボンドファースト2C

E/GMA=94/6(重量比)、MFR=3、曲げ剛性率=1000kg/cm²。

【0077】B-3(略称):住友化学工業(株)製、ボンドファースト7M

E/GMA/MA=64/6/30(重量比)、MFR=9、曲げ剛性率=40kg/cm²。

【0078】B-4(略称):住友化学工業(株)製、ボンドファースト7L

E/GMA/MA=64/3/30(重量比)、MFR=9、曲げ剛性率=60kg/cm²。(ここで、Eはエチレン、VAは酢酸ビニル、MAはアクリル酸メ

チルをそれぞれ示す。)

【0079】実施例1、2、比較例1、2

表1の組成で各成分をヘンシェルミキサーで混合し、日本製鋼(株)製TEX-30型二軸押出機を用いてシリンドー設定温度335℃で熔融混練を行って組成物を得た。該組成物の熔融粘度は表1に示す通りであった。該組成物を日精樹脂工業(株)製PS40E5ASE型射出成形機を用い、シリンドー設定温度350℃、金型温度80℃でダンベル片を成形し、モルフォロジー観察に供した。実施例1、2、比較例2のモルフォロジー観察結果は、全てAであった。この組成物のペレットを円筒ダイを備えた30mmφの単軸押出機を用い、シリンドー設定温度347℃、回転数40rpmで熔融混練し、直径100mm、リップ間隔1.5mm、ダイ設定温度351℃の円筒ダイから上方へ熔融樹脂を押出し、この筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入して筒状フィルムを膨張させ、次に冷却させたのちニップロールに通して引取り、液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムを得た。該液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの引取方向(MD方向)、引取方向に垂直方向(TD方向)の延伸倍率は、圧入する乾燥空気量、フィルム引取速度により制御した。この際、引取速度、MD方向の延伸倍率、TD方向のブロー比およびフィルム厚さは表2に示す通りである。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの物性値を表3に示す。

【0080】実施例3、4、比較例3

表1の組成で各成分をヘンシェルミキサーで混合し、日本製鋼(株)製TEX-30型二軸押出機を用いてシリンドー設定温度298℃、スクリュウ回転数90rpmで熔融混練を行って組成物を得た。該組成物の熔融粘度は表1に示す通りであった。該組成物を、シリンドー設定温度を300℃にした以外は実施例1と同様にして射出成形を行ない、モルフォロジー観察に供した。実施例3、4のモルフォロジー観察結果は、共にAであった。この組成物のペレットを円筒ダイを備えた30mmφの単軸押出機を用い、シリンドー設定温度303℃、回転数40rpmで熔融混練し、直径100mm、リップ間隔1.5mm、ダイ設定温度303℃の円筒ダイから上方へ熔融樹脂を押出し、この筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入して筒状フィルムを膨張させ、次に冷却させたのちニップロールに通して液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムを得た。該液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの引取方向(MD方向)、引取方向に垂直方向(TD方向)の延伸倍率は、圧入する乾燥空気量、フィルム引取速度により制御した。この際、引取速度、MD方向の延伸倍率、TD方向のブロー比およびフィルム厚さは表2に示す通りである。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの物性値を表3に示す。

【0081】実施例5

表1に示す組成で各成分をヘンシェルミキサーで混合

し、実施例3と同様に熔融混練を行って液晶ポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。該組成物の熔融粘度は表1に示す通りであった。該組成物を実施例3と同様にして射出成形を行った。モルフォロジー観察結果はAであった。口径50mmφの二層用円筒ダイスを使用し、シリンダー設定温度298℃、スクリー回転数90rpmの条件で45mmφの単軸押出機により上記の液晶ポリエステル樹脂組成物熔融体を内層用ダイスへ押出し、一方シリンダー設定温度265℃、スクリー回転数60rpm、45mmφ、L/D=28の単軸押出機から住友化学工業(株)製ポリエチレン、スミカセンF200(MFR=2、曲げ剛性率=2400kg/cm²)を外層用ダイスへ押出し、ダイス中で二層合流させたのち、ダイス設定温度298℃、スリット間隔1.0mmの円筒ダイスから上方へ押出し、この円筒フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入して筒状フィルムを膨張さ*

*せ、次に冷却させたのち、ニップロールに通して引取速度15m/minで引き取り、二層積層フィルムを得た。その際のMD方向の延伸倍率は6.3、TD方向のブロー比は12.3であり、二層の接着性は良好であった。得られた二層積層フィルムは、内層が厚さ14μmの液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムと、外層が厚さ9μmのポリエチレンフィルムから成るものであった。該積層フィルムの物性値を表4に示す。

【0082】比較例4

実施例5における液晶ポリエステル樹脂組成物の替わりに、液晶ポリエステルA-2を用いた以外は実施例5と同様にして円筒ダイスからの押し出しを試みたが、内層の液晶ポリエステル側の成膜性が不良であり、積層フィルムが得られなかった。

【0083】

【表1】

	組成(重量%)		溶 融 粘 度						
	(A)	(B)	流動開始 温度FT (℃)	熔融粘度1 (FTで測定)		熔融粘度2 (FT+20℃で測定)		熔融粘度の比	
				100 sec ⁻¹	1000 sec ⁻¹	100 sec ⁻¹	1000 sec ⁻¹	100 sec ⁻¹ の場合	1000 sec ⁻¹ の場合
実施例1	A- $\frac{1}{72}$	B- $\frac{1}{28}$	328	39000	7180	11400	2250	0.292	0.313
" 2	A- $\frac{1}{83}$	B- $\frac{2}{17}$	325	40700	7400	10300	2100	0.252	0.284
比較例1	A- $\frac{1}{100}$	0	320	48000	8200	3000	700	0.063	0.085
" 2	A- $\frac{1}{72}$	* $\frac{1}{28}$	249	25800	5900	7100	1300	0.275	0.220
実施例3	A- $\frac{2}{94}$	B- $\frac{3}{6}$	264	42000	8400	9400	2400	0.224	0.286
" 4	A- $\frac{2}{87}$	B- $\frac{3}{13}$	265	40800	7300	12000	2900	0.294	0.397
比較例3	A- $\frac{2}{100}$	0	263	56000	9200	4900	1500	0.088	0.163
実施例5	A- $\frac{2}{68}$	B- $\frac{4}{32}$	267	39500	6700	18500	3750	0.468	0.560
比較例4	A- $\frac{2}{100}$	0	263	56000	9200	4900	1500	0.088	0.163

*1 低密度ポリエチレン、商品名 スミカセン F-1103-1 (住友化学工業(株)製)
曲げ剛性率(kg/cm²): 1300

【0084】

【表2】

23

24

	成 膜 条 件			
	引取速度 (m/min)	MD延伸倍率	フロー比	フィルム厚み (μ m)
実施例 1	15	11.3	5.9	22
" 2	15	12.0	3.1	40
比較例 1	15	—	—	—
" 2	15	—	—	—
実施例 3	12	7.7	7.3	27
" 4	12	17.2	10.9	8
比較例 3	12	—	—	—

【0085】

【表 3】

	組 成 (重量%)			引張強度 (kg/mm ²)		水蒸気通過率 (g/m ² .24hr.atm)	酸素ガス通過率 (cc/m ² .24hr.atm)
	成分 (A)	成分 (B)	その他 の成分	MD方向	TD方向		
実施例 1	A-1 72	B-1 28	0	36	27	0.3	0.2
" 2	A-1 83	B-2 17	0	42	34	0.3	0.3
比較例 1	A-1 100	0	0	成膜不可	成膜不可	成膜不可	成膜不可
" 2	A-1 72	0	*1 28	成膜不可	成膜不可	成膜不可	成膜不可
実施例 3	A-2 94	B-3 6	0	61	42	0.2	0.1
" 4	A-2 87	B-3 13	0	55	39	0.2	0.2
比較例 3	A-2 100	0	0	成膜不可	成膜不可	成膜不可	成膜不可

*1 低密度ポリエチレン、商品名：スミカセン F1103-1
 [住友化学工業（株）製、曲げ剛性率=1300kg/cm²]

【0086】

【表 4】

	フィルム構成			引張強度 (kg/mm ²)		水蒸気透過率 (g/m ² .24hr.atm)	酸素ガス透過率 (cc/m ² .24hr.atm)
	内 層 組 成 (重量%)		外層組成 (重量%)				
実施例 5	A-2 68	B-4 32	*1 100	22	21	0.4	0.3
比較例 4	A-2 100		*1 100	成膜不可	成膜不可	成膜不可	成膜不可

*1 住友化学工業(株)製、商品名: スミカセン F200

【0087】

【発明の効果】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムは、高強度で異方性が少なく、優れたガスバリア性を有し、しかも安価で成膜も容易であるので、食品包

装フィルム、薬品包装フィルム、化粧品包装フィルム、電子材料包装フィルムなどに幅広く使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B29K 67:00

B29L 7:00

識別記号

庁内整理番号

F1

技術表示箇所